

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-239395

(43)Date of publication of application : 27.08.2002

(51)Int.Cl.

**B01J 35/02**

**B01D 53/86**

**B01D 53/94**

B01J 27/13

(21)Application number : 2001-039177

(71)Applicant : ISHIIHARA SANGYO KAISHA LTD

(22)Date of filing : 15.02.2001

(72)Inventor : WATANABE MITSURU

**SANETO NORIHIKO**

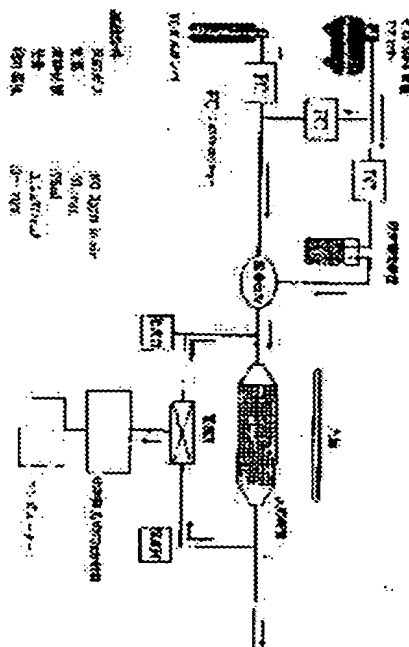
AKITA SHOICHI

(54) PHOTOCATALYST, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME AND PHOTOCATALYST BODY USING THE SAME

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a photocatalyst excited by the irradiation with visible light and stably developing high photocatalytic activity and a method for manufacturing the photocatalyst industrially, economically and advantageously.

**SOLUTION:** The photocatalyst is obtained by adding a platinum halide compound to the surfaces of photocatalyst particles comprising titanium oxide or the like. Further, photocatalyst particles and a platinum halide compound are heated in a liquid medium or an accelerator containing hypophosphorous acid or the like is further added to the liquid medium at the time of heating to manufacture the photocatalyst.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-239395  
(P2002-239395A)

(43) 公開日 平成14年8月27日 (2002. 8. 27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 0 1 J 35/02		B 0 1 J 35/02	J 4 D 0 4 8
B 0 1 D 53/86	Z A B	27/13	M 4 G 0 6 9
53/94		B 0 1 D 53/36	Z A B J
B 0 1 J 27/13			1 0 2 B

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-39177(P2001-39177)

(22) 出願日 平成13年2月15日 (2001. 2. 15)

(71) 出願人 000000354

石原産業株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号

(72) 発明者 渡辺 綱

三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市工場内

(72) 発明者 實藤 憲彦

三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市工場内

(72) 発明者 秋田 彰一

三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市工場内

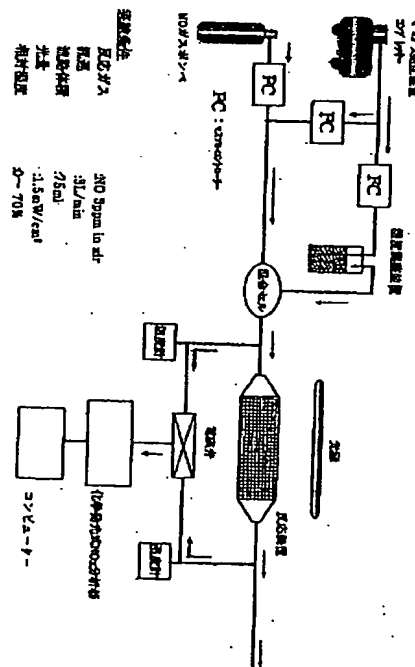
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒及びその製造方法並びにそれを用いた光触媒体

(57) 【要約】

【課題】 可視光の照射によって励起し、高い光触媒活性を安定して発現する光触媒を提供する。また、この光触媒を工業的、経済的に有利に製造する方法を提供する。

【解決手段】 酸化チタンなどの光触媒粒子の表面にハロゲン化白金化合物を含有させて光触媒とする。また、光触媒粒子とハロゲン化白金化合物とを媒液中で加熱したり、さらには、加熱の際に次亜リン酸などの含有促進剤を添加して、光触媒を製造する。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】光触媒粒子の表面にハロゲン化白金化合物を含有している、可視光の照射下で励起可能な光触媒。

【請求項2】光触媒粒子が酸化チタン粒子である請求項1に記載の光触媒。

【請求項3】光触媒粒子に対してPt換算で0.01～1重量%のハロゲン化白金化合物を含有している請求項1に記載の光触媒。

【請求項4】ハロゲン化白金化合物が塩化白金化合物である請求項1に記載の光触媒。

【請求項5】光触媒粒子とハロゲン化白金化合物とを媒液中で加熱して、光触媒粒子の表面にハロゲン化白金化合物を含有し、可視光の照射下で励起可能な光触媒の製造方法。

【請求項6】光触媒粒子として酸化チタン粒子を用いる請求項5に記載の光触媒の製造方法。

【請求項7】ハロゲン化白金化合物として塩化白金酸を用いる請求項5に記載の光触媒の製造方法。

【請求項8】含有促進剤の存在下で加熱する請求項5に記載の光触媒の製造方法。

【請求項9】光触媒粒子とハロゲン化白金化合物と含有促進剤とを媒液中で混合して、光触媒粒子の表面に白金化合物を含有し、可視光の照射下で励起可能な光触媒の製造方法。

【請求項10】光触媒粒子とハロゲン化白金化合物とを媒液中で混合し、次いで、含有促進剤を添加して、光触媒粒子の表面に白金化合物を含有し、可視光の照射下で励起可能な光触媒の製造方法。

【請求項11】請求項1に記載の光触媒を基材に固定してなる光触媒体。

【請求項12】請求項1に記載の光触媒を基材にバインダを用いて固定してなる光触媒体。

【請求項13】請求項1に記載の光触媒を成形してなる光触媒体。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は光触媒及びその製造方法に関し、詳細には、可視光の照射下で励起可能な光触媒及びその製造方法に関する。さらには、可視光の照射下で励起可能な光触媒を基材に固定したり、あるいは成形したりした光触媒体に関する。

**【0002】**

【従来の技術】光触媒はそのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光を照射すると励起し、強い触媒活性が発現するものである。特に有機物やNO<sub>x</sub>などの一部無機物の酸化・分解力が大きく、エネルギー源として低コストで、環境負荷の非常に小さい光を利用できることから、近年環境浄化や脱臭、防汚、殺菌などへの応用が進められている。また、光触媒が励起するとその表面が親水性になり水との接触角が低下することが見出さ

れ、この作用を利用して防曇、防汚などへの応用も進められている。

【0003】光触媒としては、酸化物や硫化物などの金属化合物が一般的に用いられているが、高い光触媒活性を有する酸化チタンや酸化亜鉛などは、励起光の波長が400nm以下の紫外線領域にあるため、紫外線ランプなど特別な光源が必要であり、利用分野が制限されている。一方、酸化鉄など励起光の波長を可視光部に有するものは光触媒活性が小さく、利用分野が大きく制限されている。

【0004】そこで、可視光の照射下で充分高い光触媒活性を有する光触媒があれば、紫外線ランプなどの特別な光源が必要なくなり、可視光を多く含む通常の蛍光灯や太陽光などを利用でき、応用分野が拡大するものと考えられる。さらに、紫外線領域の波長で励起可能な光触媒を可視光の照射下でも励起するように処理すれば、紫外線領域のほか、可視光領域の光も有効に使うことができ、光触媒活性をより高めることができると期待されている。このため、可視光の照射下で励起可能な可視光応答型光触媒についての研究が行われている。例えば、酸化チタンなど紫外光領域で光触媒活性が発現する金属酸化物に異種の金属イオンを固溶させたり、前記の金属酸化物の構成成分である金属と酸素との組成比を変えたり、あるいは前記の金属酸化物と酸化鉄など可視光領域で光触媒活性が発現する化合物とを複合させる方法が提案されている。また、特開2000-262906公報には、平均粒径2nm以下の白金などの金属微粒子をルチル型二酸化チタン微粒子表面に担持したものを開示している。

**【0005】**

【発明が解決しようとする課題】前記の可視光応答型光触媒では、可視光の照射下での励起が十分に起こり得ず、可視光での光触媒活性が低かったり、光触媒活性が不安定であったりするため、さらなる改良が求められている。しかも、前記の可視光応答型光触媒では、種々の処理により光触媒粒子本来の励起がかえって阻害されてしまい、光触媒粒子に励起光を照射しても、元来の光触媒活性が得られなくなって、処理によってかえって光触媒活性が低下してしまうなどの問題が生じている。このため、本発明は、可視光下で高い光触媒活性を安定して発現する光触媒を提供しようとするものである。また、本発明は、この光触媒を工業的、経済的に有利に製造する方法、並びにこの光触媒を活用しやすくするために、本発明の光触媒を基材に固定したり、成形したりした光触媒体を提供しようとするものである。

**【0006】**

【課題を解決するための手段】本発明者らは可視光応答型光触媒の開発について鋭意研究を重ねた結果、通常用いられる光触媒粒子の表面にハロゲン化白金化合物を担持させれば、可視光の照射下で励起が可能であり、白金金属を担持したものと比べても安定して高い光触媒活性

が得られること、しかも、白金金属を担持したものとは比べて、白金化合物を金属に還元する必要がないため工業的に有利に製造できることなどを見出し、本発明を完成した。また、光触媒粒子とハロゲン化白金化合物とを媒液中で加熱することにより、高価な白金元素の歩留まりが良くなり、可視光の照射下で励起可能な光触媒が効率良く得られること、前記の加熱の際に、含有促進剤をさらに添加しておくこと、白金元素の歩留まりがより一層良くなり、好ましい方法であることなどを見出し、本発明を完成した。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】本発明は、光触媒粒子の表面にハロゲン化白金化合物を含有している、可視光の照射下で励起可能な光触媒である。400～800nmの波長の可視光を本発明の光触媒に照射すると励起が可能であり、光触媒活性を発現する。励起光の波長は、用いる光触媒粒子の種類によって異なり、450nm以下で励起するものもあれば、600nm以下、あるいは、800nm以下で励起する場合もある。励起の確認については、400～800nmの波長の可視光を光触媒に照射した際の光触媒活性を測定して、少しでも光触媒活性があることを確認できた場合、励起したものとみなしている。光触媒活性の測定方法としては、有機物の分解活性や後述するNO<sub>x</sub>ガスの除去活性、あるいは、水との接触角を測定しても良い。

【0008】ハロゲン化白金化合物を含有させるための光触媒粒子は公知の物質を用いることができ、特に励起光の波長が400nm以下の紫外線領域にあるものが好ましく、例えば酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タングステンなどの酸化物や、硫化亜鉛などの硫化物を用いることができる。その中でも酸化チタンは光触媒活性が高いので好ましく、粒子径が0.001～0.1μmのいわゆる超微粒子のものが特に好ましい。酸化チタンとしては、無水酸化チタン、含水酸化チタン、水和酸化チタン、水酸化チタン、チタン酸などと呼ばれるものを含み、アナターゼ型やルチル型など結晶形には特に制限は無く、不定形であっても良く、それらが混合したものであっても良い。また、光触媒粒子にはその励起に悪影響を与えない程度であれば、V、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ag、Auから選ばれる1種以上の異種元素を含有させてもかまわない。

【0009】本発明の光触媒は、前記の光触媒粒子の表面にハロゲン化白金化合物を含有させたものである。含有させるハロゲン化白金化合物は微量であるためその組成を特定することは難しいが、蛍光X線分析によってハロゲン元素と白金が検出されるような化合物であり、本発明ではハロゲン化白金化合物と呼んでいる。このようなハロゲン化白金化合物としては無機系ハロゲン化白金化合物が好ましく、具体的には、PtCl<sub>2</sub>、PtCl<sub>4</sub>、PtCl<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>[Pt(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]

等、PtBr<sub>2</sub>、PtBr<sub>4</sub>等の白金臭化物、PtI<sub>2</sub>、PtI<sub>4</sub>等の白金ヨウ化物、PtF<sub>4</sub>等の白金フッ化物などの白金ハロゲン化物またはその水和物、塩化白金酸、塩化白金酸塩、プロモ白金錯塩、ヨウ化白金酸塩等のハロゲン化白金酸、ハロゲン化白金酸塩またはハロゲン化白金錯塩、それらの水和物が挙げられるほか、ハロゲン化白金化合物と光触媒粒子とが反応し、M[PtX<sub>n</sub>]（M：光触媒粒子、X：ハロゲン、n=4または6）で表されるようなハロゲン化白金錯体を形成して、ハロゲン化白金化合物が光触媒粒子表面と強固に結合しているとも考えられる。ハロゲン化白金化合物の中でも塩素元素と白金の化合物である塩化白金化合物は効果が高く好ましい。ハロゲン化白金化合物の含有量は、光触媒粒子に対しPt換算で0.01～5重量%の範囲が好ましく、0.01～1重量%の範囲がより好ましく、0.01～0.7重量%の範囲がさらに好ましい。ハロゲン化白金化合物の含有量が0.01重量%より少ないと、可視光下での高い光触媒活性が得られ難くなるため好ましくなく、一方、5重量%より多くしても可視光下での高い光触媒活性のさらなる改善が期待でき難いため好ましくない。

【0010】本発明の光触媒は、前記の光触媒粒子を水などの媒液中に懸濁させてからハロゲン化白金化合物の水溶液を添加するか、またはハロゲン化白金化合物の水溶液中に光触媒粒子を添加して攪拌すると、吸着作用により、光触媒粒子の表面にハロゲン化白金化合物を含有させることができる。しかしながら、この方法では添加したハロゲン化白金化合物の歩留まりが低いため、あまり好ましい方法とは言えない。そこで、光触媒粒子とハロゲン化白金化合物とを媒液中で攪拌下、加熱することにより、ハロゲン化白金化合物の歩留まりを高めることができ、好ましい方法である。すなわち、本発明は、光触媒粒子とハロゲン化白金化合物とを媒液中で加熱して、光触媒粒子の表面にハロゲン化白金化合物を含有し、可視光の照射下で励起可能な光触媒の製造方法である。光触媒粒子とハロゲン化白金化合物とを媒液中で加熱する温度は50～250℃が好ましく、50～100℃の温度がより好ましく、70～100℃の温度が最も好ましい。加熱温度が50℃より低いと白金化合物の歩留まりが低くなりやすいため好ましくない。100～250℃、またはそれ以上の高い温度では高温で耐えられる装置が必要となり、その場合、オートクレーブなどの高温高压装置で行うことができる。ハロゲン化白金化合物としては、無機系ハロゲン化白金化合物が好ましく、具体的には、PtCl<sub>2</sub>、PtCl<sub>4</sub>、PtCl<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>[Pt(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]・nH<sub>2</sub>O等の白金塩化物やPtBr<sub>2</sub>、PtBr<sub>4</sub>等の白金臭化物、PtI<sub>2</sub>、PtI<sub>4</sub>等の白金ヨウ化物、PtF<sub>4</sub>等の白金フッ化物などの白金ハロゲン化物またはその水和物、塩化白金酸、塩化白金酸塩、プロモ白金錯塩、ヨウ化白金酸塩等のハ

ロゲン化白金酸、ハロゲン化白金酸塩またはハロゲン化白金錯塩、それらの水和物などを用いることができ、特にハロゲン化白金酸、ハロゲン化白金酸塩またはハロゲン化白金錯塩、それらの水和物などのハロゲン化白金酸化合物が好ましく用いられる。ハロゲン化白金酸化合物として具体的には、塩化白金酸、塩化白金酸塩、プロモ白金錯塩、ヨウ化白金酸塩などを用いることができ、特に塩化白金酸化合物を用いるのが好ましい。媒液としては、水のほか、アルコール、トルエンなどの無機系、有機系の液を用いることができる。また、媒液に用いる水には加熱前、加熱途中、加熱後に、塩酸、硫酸、硝酸、フッ酸などの酸、あるいはアンモニア、アミン類、水酸化ナトリウムなどのアルカリを添加しても良い。得られた光触媒は粉末とする場合、公知の方法によって洗浄後、濾別、乾燥を行っても良く、必要に応じて粉碎を行っても良い。

【0011】また、本発明においては、前記の光触媒粒子を水などの媒液中に懸濁させてからハロゲン化白金化合物の水溶液を添加するか、またはハロゲン化白金化合物の水溶液中に光触媒粒子を添加し攪拌して、光触媒粒子の表面にハロゲン化白金化合物を含有させる際に、含有促進剤を存在させると、添加したハロゲン化白金化合物の歩留まりを高めることができる。すなわち、本発明は、光触媒粒子とハロゲン化白金化合物と含有促進剤とを媒液中で混合して、光触媒粒子の表面に白金化合物を含有し、可視光の照射下で励起可能な光触媒の製造方法であり、また、本発明は、光触媒粒子とハロゲン化白金化合物とを媒液中で混合し、次いで、含有促進剤を添加して、光触媒粒子の表面に白金化合物を含有し、可視光の照射下で励起可能な光触媒の製造方法である。特に、光触媒粒子とハロゲン化白金化合物とを媒液中で加熱する前記の方法を行う際に、含有促進剤の存在下で行うと、白金化合物の歩留まりがさらに向上するので好ましい。すなわち、本発明は、含有促進剤の存在下、光触媒粒子とハロゲン化白金化合物とを媒液中で加熱して、光触媒粒子の表面に白金化合物を含有し、可視光の照射下で励起可能な光触媒の製造方法である。これらの方法に用いる光触媒粒子、ハロゲン化白金化合物、媒液については前記のものをを用いることができ、加熱条件も前記の条件で行うことができる。含有促進剤としては例えば水素化ホウ素ナトリウム、硫化水素等の水素化合物、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等のアルデヒド類、クエン酸、ギ酸等の有機酸、硫化ナトリウム、硫化アンモニウム等の硫黄化合物、亜リン酸、次亜リン酸及びそれらの塩、ヒドラジンなどの還元作用を有する化合物が挙げられ、これらから選ばれる1種を用いるか、または2種以上を組み合わせて用いても良い。含有促進剤の含有量は、適宜設定することができるが、添加するハロゲン化白金化合物中のPt1重量部に対して、0.5～100重量部の範囲が好ましく、1～500重量部の範囲

がより好ましく、5～100重量部の範囲がさらに好ましい。含有促進剤の含有量が前記の0.5重量部より少ないと、十分な効果が得られ難いため好ましくない。含有促進剤は、光触媒粒子とハロゲン化白金化合物のいずれもが含まれない媒液中、あるいは、光触媒粒子、ハロゲン化白金化合物のどちらか一方が含まれる媒液中、さらには、光触媒粒子、ハロゲン化白金化合物のいずれもが含まれる媒液中のいずれかに添加し、含有促進剤の存在下で、光触媒粒子、ハロゲン化白金化合物を攪拌などの手段で混合することができる。あるいは、含有促進剤は、媒液中で光触媒粒子、ハロゲン化白金化合物を攪拌などの手段で混合した後に添加することもできる。さらには、含有促進剤は、加熱処理を行なう場合、加熱前、加熱途中、加熱終了直後に、光触媒粒子、ハロゲン化白金化合物を含む媒液中に添加したり、加熱前においては光触媒粒子、ハロゲン化白金化合物のいずれもが含まれない媒液中あるいは光触媒粒子、ハロゲン化白金化合物のどちらか一方が含まれる媒液中に添加することができる。含有促進剤を使用すると、含有促進剤とハロゲン化白金化合物とが錯体のような化合物を形成して、光触媒粒子の表面に析出する場合があり、例えば、次亜リン酸を用いた場合、リン元素、ハロゲン元素、白金元素を含有した組成となる場合があり、このような化合物を含めて本発明ではハロゲン化白金化合物と呼んでいる。

【0012】本発明の光触媒を、光触媒反応に実際に用いる場合、必要に応じて、基材に固定させたり、光触媒を成形・造粒して成形体として用いるのが便利である。基材としては例えば、金属、タイル、ホーロー、セメント、コンクリート、ガラス、プラスチック、繊維、木材、紙などの種々の材質で形成されたものであり、その形状としては板状、波板状、ハニカム状、球状、曲面状など種々の形状のものをを用いることができる。このような基材に光触媒を固定するには公知の方法、例えば、光触媒を基材表面に塗布あるいは吹きつけた後、乾燥、焼成する方法、光触媒とバインダとを含む塗液を基材表面に塗布あるいは吹きつけた後、乾燥、必要に応じて加熱する方法などで行うことができる。バインダとしては無機系樹脂、有機系樹脂を用いることができ、光触媒反応により分解され難いバインダ、例えばセメント、コンクリート、石膏、珪酸化合物、シリカ、ケイ素化合物、シリコーン樹脂、フッ素樹脂などのバインダが好ましい。また、光触媒を成形して用いる場合には、必要に応じて粘土、珪藻土、有機系樹脂、無機系樹脂などのバインダと混合した後、任意の形状に成形することができる。

#### 【0013】

【実施例】次に実施例によって本発明をさらに説明するが、これらは本発明を限定するものではない。

#### 【0014】実施例1

純水0.5リットルにヘキサクロロ塩化白金酸6水和物0.674g (TiO<sub>2</sub>に対しPt換算で0.5重量%

に相当)を添加し、よく攪拌し、光触媒酸化チタン粒子(ST-01:石原産業製)50gを添加した後、90℃で1時間加熱処理を行った。次いで、冷却してから濾過し、洗浄水の導電率が100μS/m以下となるまで純水でよく洗浄を行い、110℃×1昼夜乾燥後、ライカイ機にて粉碎し、淡黄色を呈した本発明の光触媒(試料A)を得た。蛍光X線分析によって試料Aを分析した結果、白金と塩素が検出され、白金の歩留まりは約90%であった。なお、実施例1において、90℃での加熱処理を行わず、1時間室温で攪拌したこと以外は実施例1と同様の方法で得られた試料は、白金の歩留まりが60%程度であった。

#### 【0015】実施例2

実施例1において、光触媒酸化チタンを添加後に次亜リン酸水溶液(50%)を0.72ミリリットル加え、次いで、加熱処理したこと以外は実施例1と同様の方法により、濃い肌色を呈した本発明の光触媒(試料B)を得た。蛍光X線分析によって試料Bを分析した結果、白金と塩素が検出され、白金の歩留まりは約100%であった。

#### 【0016】実施例3

実施例2において、ヘキサクロロ塩化白金酸6水和物の添加量0.674gを0.135g(TiO<sub>2</sub>に対しPt換算で0.1重量%に相当)としたこと以外は実施例2と同様の方法により、白色を呈した本発明の光触媒(試料C)を得た。

#### 【0017】実施例4

実施例3において、次亜リン酸水溶液(50%)の添加量0.72ミリリットルを7.2ミリリットルとしたこと以外は実施例3と同様の方法により、淡黄色を呈した本発明の光触媒(試料D)を得た。

#### 【0018】実施例5

実施例2において、ヘキサクロロ塩化白金酸6水和物の添加量0.674gを0.068g(TiO<sub>2</sub>に対しPt換算で0.05重量%に相当)としたこと以外は実施例2と同様の方法により、白色を呈した本発明の光触媒(試料E)を得た。

#### 【0019】実施例6

実施例5において、次亜リン酸水溶液(50%)の添加量0.72ミリリットルを7.2ミリリットルとしたこと以外は実施例5と同様の方法により、淡黄色を呈した本発明の光触媒(試料F)を得た。

#### 【0020】実施例7

実施例3において使用した次亜リン酸水溶液に替えて、ホルムアルデヒド水溶液(3%水溶液)を0.51ミリリットル添加したこと以外は実施例3と同様の方法により、薄黄色を呈した本発明の光触媒を得た。(試料G)

#### 【0021】比較例1

光触媒酸化チタン(ST-01:石原産業製)を比較試

料(試料H)とした。

【0022】本発明におけるNO<sub>x</sub>除去率、NO転化率の測定方法を以下に説明する。110℃×30分間乾燥後、デシケータ中で放冷した試料4gを秤量し、4cm×20cmのバイレックス(登録商標)ガラス製皿に均一に広げた。次にこの皿を反応装置(図1)内のスペーサー上に、試料が上となるように設置し、試料の表面と石英窓との距離が5mmとなるようにスペーサーを調整して、空気が漏れないよう密閉した。次に、この反応装置を図2に示すように接続し、清浄空気で約3.0ppmに希釈されたNOガスを3リットル/分の流速で流入させた。このとき、NOガスは温度が25℃、標準湿度が50%となるように予め調整した。

【0023】次いで、反応装置上部より光を照射した。紫外光活性の測定には光源としてブラックライト(波長300~400nm、光量:1.5mW/cm<sup>2</sup>)を、可視光活性の測定には光源としてガラスフィルター(V-Y42:東芝製)にて波長が400nm未満の微弱紫外線をカットした蛍光灯(5700ルクス:照度計にて測定)を用いた。

【0024】反応装置に流入したNOガスは、光触媒試料と接触し、反応してNO<sub>2</sub>ガスとなり、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>となって固定され除去される。未反応のNOガス、生成したNO<sub>2</sub>ガスは、反応装置出口より外部へ流出する。この時、電磁弁を3分間隔で切り替えることで反応装置入口と出口部分から、ガスの一部を採取し、化学発光式NO<sub>x</sub>分析計(ML9841A:モニターラボ社製)にてNOガス濃度及びNO<sub>x</sub>ガス(NOガス、NO<sub>2</sub>ガスの総量)濃度を測定した。得られた濃度値から、次式(1)に従ってNO<sub>x</sub>除去率を、また、次式(2)に従ってNO転化率を算出した。

式(1): NO<sub>x</sub>除去率 =  $\frac{(\text{NO}_x \text{ 入口} - \text{NO}_x \text{ 出口})}{\text{NO}_x \text{ 入口}} \times 100 (\%)$

式(2): NO転化率 =  $\frac{(\text{NO 入口} - \text{NO 出口})}{\text{NO 入口}} \times 100 (\%)$

#### 【0025】評価1

前記の方法にしたがって、実施例1~7及び比較例1の試料A~HのNO<sub>x</sub>除去率、NO転化率を測定した。NO<sub>x</sub>除去率及びNO転化率の測定結果を表1に示す。本発明の光触媒は、波長300~400nmの紫外線照射下でのNO転化率、NO<sub>x</sub>除去率で示した光触媒活性が比較例の光触媒に比べ安定して高く、しかも、波長が400~800nmの可視光の照射下での光触媒活性も極めて高く、安定していることがわかった。このことから、本発明の光触媒は、400~800nmの波長を有する可視光の照射下で、NO<sub>x</sub>除去率が10%以上という従来に無い優れた光触媒活性を有していることがわかった。しかも、本発明の光触媒は、酸化チタン光触媒粒子本来の励起光である300~400nmの波長の光を照射しても、高い光触媒活性を発現するため、可視光領

域のほか、元来の励起光も有効に使うことができ、優れた光触媒活性を有することがわかった。

【0026】

【表1】

実施例	試料No.	紫外光活性		可視光活性	
		NO <sub>x</sub> 転化率 (%)	NO <sub>x</sub> 除去率 (%)	NO <sub>x</sub> 転化率 (%)	NO <sub>x</sub> 除去率 (%)
実施例1	試料A	68.4	61.4	57.1	52.3
実施例2	試料B	74.0	64.4	58.2	56.8
実施例3	試料C	88.2	76.1	18.7	17.1
実施例4	試料D	78.7	64.5	56.1	52.8
実施例5	試料E	85.2	73.2	18.9	15.4
実施例6	試料F	73.7	63.5	46.4	38.2
実施例7	試料G	78.7	67.8	42.0	35.8
比較例1	試料H	72.0	50.0	8.8	6.6

【0027】本発明の光触媒を、バインダを用いて基材に固定させたり、粘土を用いて光触媒を成形・造粒して光触媒体としても、可視光の照射下での光触媒活性が高く、安定していることが確認され、しかも、紫外線照射下での光触媒活性も高く、照射する光が有効に使用でき、優れた光触媒活性を有していることを確認した。

【0028】

【発明の効果】本発明は、光触媒粒子の表面にハロゲン化白金化合物を含有している、可視光の照射下で励起可能な光触媒であって、400～800nmの波長を有する可視光の照射下で優れた光触媒活性を有しており、紫外線ランプなどの特殊な光源を必要としないため一般家庭用途を中心に幅広い分野で光触媒作用を活用することができ、蛍光灯などの室内照明や太陽光でもNO<sub>x</sub>や有機の環境汚染物質などを効果的に分解できるので、本発明の光触媒及びそれを用いた光触媒体は浄化材、脱臭材、防汚材、殺菌材、防曇材として好適なものである。また、本発明の光触媒及びそれを用いた光触媒体は、光触媒粒子本来の励起光を照射しても、高い光触媒活性を発現し、可視光領域のほか、元来の励起光の領域も有効に使うことができ、優れた光触媒活性を有するため、工

業製品用途を中心に幅広い分野で光触媒作用を活用することができ、水銀灯や太陽光などの波長域の広い光源を有効に活用できるほか、紫外線ランプと蛍光灯といった二種類の光源を用いて、NO<sub>x</sub>や有機の環境汚染物質などを効果的に分解できるので、本発明の光触媒、光触媒体は浄化材、脱臭材、防汚材、殺菌材、防曇材として好適なものである。さらに、本発明の光触媒及びそれを用いた光触媒体は、高価なハロゲン化白金化合物の含有量が少量であっても、所望の光触媒活性が得られるので、経済的にも有利である。

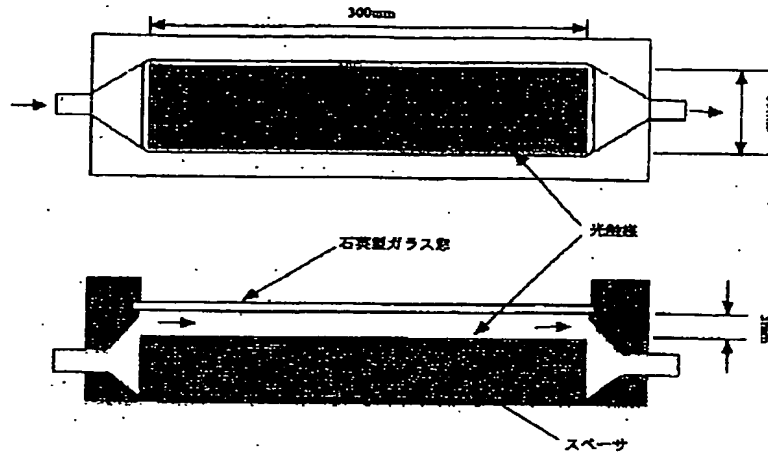
【0029】また、本発明は、光触媒粒子とハロゲン化白金化合物とを媒液中で加熱して、光触媒粒子の表面にハロゲン化白金化合物を含有し、可視光の照射下で励起可能な光触媒の製造方法であって、さらには、加熱の際に含有促進剤の存在下で行う製造方法であって、高価なハロゲン化白金化合物を歩留まり良く含有させることができるので、工業的に有利な方法である。

【図面の簡単な説明】

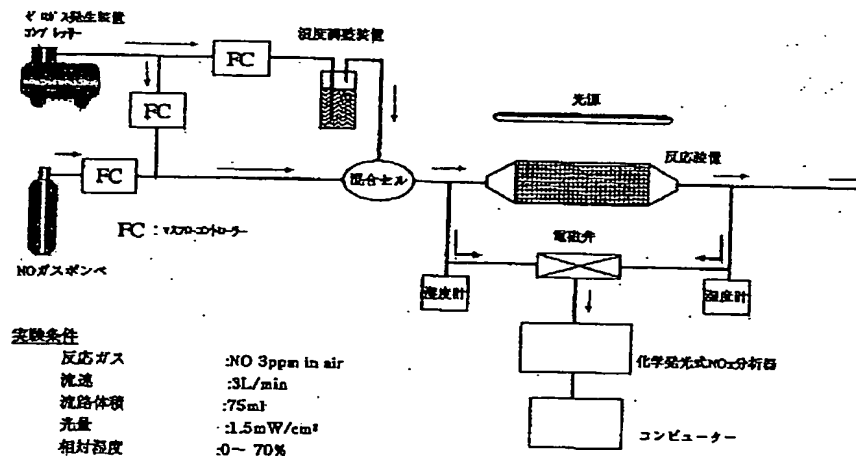
【図1】図1は評価1に用いる反応装置を示す。

【図2】図2は評価1に用いる評価装置を示す。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4D048 AA06 BA07X BA30X BA41X  
 BA43X BB01 EA01  
 4G069 AA02 AA03 AA08 BA04A  
 BA04B BA48A BB08A BB08B  
 BB19C BC02C BC75A BC75B  
 BD03C BD06C BD08C BD12A  
 BD12B BE05C BE08C BE21C  
 BE25C CA13 DA05 EA01X  
 EA01Y EE08 FA01 FA03  
 FB06 FB23 FB29 FC05 FC08